

BEST AVAILABLE COPY

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-126221

(43)Date of publication of application : 16.05.1995

(51)Int.Cl.

C07C 69/96  
C07C 68/06  
C08G 64/02  
// C08G 18/44

(21)Application number : 05-294505

(71)Applicant : NIPPON PAINT CO LTD  
DAICEL CHEM IND LTD

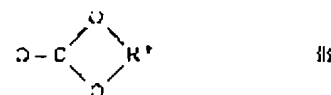
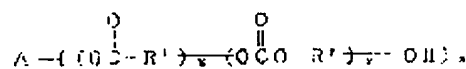
(22)Date of filing : 28.10.1993

(72)Inventor : NAKANO SHINJI  
MORIMOTO TAKAO  
YAMADA SHINYA  
FUJIWA TAKAAKI  
MATSUI HIDEKI  
TABUCHI TAKEHARU

## (54) HYDROXYL-BEARING ALIPHATIC CARBONATE

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide a new aliphatic carbonate having chemically stable carbon ate linkage, useful as a raw material for polyurethanes or plastics.

CONSTITUTION: The aliphatic polycarbonate of formula I (A is aliphatic hydrocarbon residue which may contain  $\leq 20$ C ether linkage(s); R1 and R2 are each 2-8C alkylene; x is 0 or 1-6; y and z are each 1-6), e.g. butyl 2,2-dimethyl-3-hydroxypropyl carbonate can be obtained by reaction between an alcohol compound of formula II and a cyclic carbonate compound of formula III in the presence of a catalyst.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 12.03.1999

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 30.04.2002

[Kind of final disposal of application other than the  
examiner's decision of rejection or application converted  
registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

**BEST AVAILABLE COPY**

# BEST AVAILABLE COPY

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-126221

(43) 公開日 平成7年(1995)5月16日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 7 C 69/96		Z 9279-4H		
68/06		Z 9279-4H		
C 0 8 G 64/02	N P T			
// C 0 8 G 18/44	N D W			

審査請求 未請求 請求項の数6 F D (全 5 頁)

(21) 出願番号	特願平5-294505	(71) 出願人	000230054 日本ペイント株式会社 大阪府大阪市北区大淀北2丁目1番2号
(22) 出願日	平成5年(1993)10月28日	(71) 出願人	000002901 ダイセル化学工業株式会社 大阪府堺市鉄砲町1番地
		(72) 発明者	仲野 伸司 大阪府寝屋川市池田中町19番17号 日本ペイント株式会社内
		(72) 発明者	森本 孝大 大阪府寝屋川市池田中町19番17号 日本ペイント株式会社内
		(74) 代理人	弁理士 赤岡 迪夫

最終頁に続く

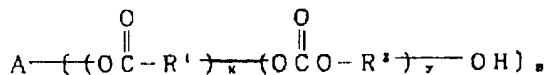
(54) 【発明の名称】 水酸基を有する脂肪族カーボネート

(57) 【要約】

【目的】 化学的に安定なカーボネート結合によって炭化水素鎖に結合した水酸基含有基を有する化合物を提供する。

【構成】 5～7員環脂肪族環状カーボネートを脂肪族モノまたは多価アルコールで開環付加(重合)することによって、式

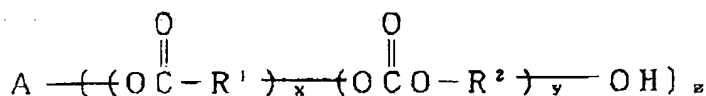
【化1】



(式中、Aは総炭素数20までのエーテル結合を含んでもよい脂肪族炭化水素基、R<sup>1</sup> およびR<sup>2</sup> は炭素数2～8のアルキレン鎖、xは0または1～6の整数、yおよびzは1～6の整数である。)を有する水酸基を有する脂肪族カーボネートが得られる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】式



(式中、Aは総炭素数20までのエーテル結合を含んでもよい脂肪酸炭化水素残基、R<sup>1</sup> およびR<sup>2</sup> は炭素数2～8のアルキレン鎖、xは0または1～6の整数、yおよびzは1～6の整数である。)を有する脂肪酸カーボネート。

【請求項2】Aが飽和脂肪酸モノアルコールの残基である請求項1の脂肪酸カーボネート。

【請求項3】Aがエーテル結合を含んでもよい不飽和脂肪酸モノアルコールの残基である請求項1の脂肪酸カーボネート。

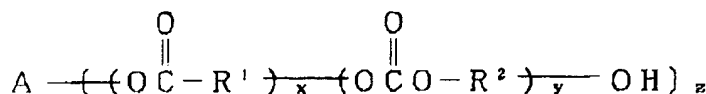
【請求項4】Aがエーテル結合を含んでもよい脂肪酸多価アルコールの残基である請求項1の脂肪酸カーボネート。

【請求項5】R<sup>1</sup> が1, 5-ペンチレン鎖であり、xが1～6の整数である請求項1ないし4のいずれかの脂肪酸カーボネート。

【請求項6】R<sup>2</sup> が2, 2-ジメチル-1, 3-プロピレン鎖である請求項1ないし5のいずれかの脂肪酸カーボネート。

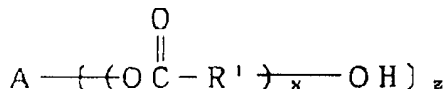
【発明の詳細な説明】

※



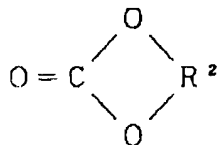
(式中、Aは総炭素数20までのエーテル結合を含むこともある脂肪酸炭化水素残基、R<sup>1</sup> およびR<sup>2</sup> は炭素数2～8のアルキレン鎖、xは0または1～6の整数、yおよびzは1～6の整数である。)を有する。

【0006】本発明の脂肪酸カーボネート化合物は、式【化3】



(式中、A, R<sup>1</sup>, xおよびzは前記に同じ。)のアルコール化合物と、式

【化4】



(式中、R<sup>2</sup> は前記に同じ。)の環状カーボネート化合物とを、触媒の存在下反応させることによって合成することができる。

【0007】詳細な議論

式、

\*【化1】

\*

※【0001】本発明の背景

本発明は、水酸基を有する脂肪酸カーボネート化合物に関する。

【0002】エステル結合を含む水酸基含有脂肪酸化合物は、エチレングリコールモノアセテートのように溶剤として、またはポリカプロラクトンポリオールや他のポリエステルポリオールのように、例えばポリウレタンの原料として広く使用されている。

【0003】ところがエステル結合は加水分解を受け易く、エステル結合を含むポリオール類を原料としたポリウレタンでは耐水性の向上は期待できない。そこで本発明は、エステル結合を有する脂肪酸モノまたは多価アルコール類に代わって、ポリウレタンやプラスチックの原料として使用し得る、化学的に安定なカーボネート結合を有する脂肪酸モノおよび多価アルコールを提供する。

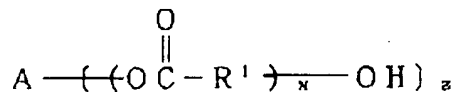
【0004】本発明の開示

本発明により、化学的に安定な、水酸基含有脂肪酸カーボネート化合物が提供される。

【0005】該化合物は、式

【化2】

【化5】



のアルコール化合物としては、1価のアルコールとして、メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、ヘキサノール、2-エチルヘキサノール、ラウリルアルコール、ステアリルアルコール等の炭素数20までのアルカノールがある。ここでいう「脂肪酸アルコール」とは、アルコール性水酸基が結合する炭素原子が脂肪酸性であることを意味し、従ってベンジルアルコール、フェネチルアルコール、シクロヘキサノール、3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサノールなども含まれる。また、メトキシプロパノール、3-メトキシブタノール、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、トリエチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、グリシドールのようなエーテル結合を含んだ脂肪酸モノアルコールも含まれる。

【0008】さらに、アリルアルコール、ヒドロキシエチルビニルエーテル、ヒドロキシブチルビニルエーテル、エチレングリコールモノアリルエーテル、プロパル

ウム塩を用いてもよい。

【0016】また、*n*-ブチルリチウム、*sec*-ブチルリチウムなどのアルキルアルカリ金属、Li-、Na-、K-エチラート、-ブチラート、-イソブチラート、-*tert*-ブチラート、-オクチラートなどのアルカリ金属アルコラートなども有効な触媒である。また、ジエチルアミン、トリエチルアミン、ジブチルアミン、N、N-ジメチルシクロヘキシルアミン、ジメチルベンジルアミン、ヘキサメチレントトラミン、1, 8-ジアザビシクロ〔5, 4, 0〕-7-ウンデセン等のアミン類も

有効な触媒である。

【0017】触媒の添加量は、1 ppm~5%、好ましくは5~5000 ppmである。

【0018】触媒の添加量が1 ppmより少なくなると反応速度がきわめて遅く、実用的な意味を持たず、逆に5%より多くなると脱炭酸やエステル交換による副反応が多く発生するようになり好ましくない。

【0019】反応温度は、出発原料であるアルコールおよび触媒の種類にもよるが、一般に室温ないし150℃の温度である。

【0020】反応は、無溶媒もしくはベンゼン、トルエンなどの芳香族炭化水素、酢酸エチル、酢酸ブチルなどのエステル類、アセトン、メチルイソブチルケトンなどのケトン類、ジクロロメタン、ジクロロエタンなどのハロゲン化炭化水素、テトラヒドロフラン、1, 4-ジオキサンなどのエーテル、アセトニトリル、ニトロベンゼン、ニトロメタンなど非プロトン性有機溶媒中で行うことができる。

【0021】溶剤を使用するのは、系内を均一にすることにより反応中の温度コントロールなどを容易にするためである。不活性な溶剤の使用量は、5~80重量%、好ましくは10~50重量%である。

【0022】溶剤の使用量が80重量%より多くなると重合反応が遅くなるため好ましくない。逆に溶剤の使用量が5重量%より少なくなると粘度低下の効果が少ない。

【0023】通常、反応は溶媒、脂肪族アルコール、環状カーボネート化合物および触媒の順序で反応器に仕込み、次いで前記のような温度範囲で上昇させる。

【0024】脂肪族環状カーボネートの付加反応の終点は、ガスクロマトグラフィーで行い、通常は環状カーボネートの濃度が1%以下になった時点を反応の終点とみなす。

【0025】以下、例を挙げて本発明を説明するがこれらによって本発明が限定されるものではない。

#### 【0026】実施例1

ブチル2, 2-ジメチル-3-ヒドロキシプロピルカーボネートの合成

ネオペンチルグリコールカーボネート3.9gを、*n*-ブタノール4.44gに溶解し、ビリジニウム-*p*-

トルエンスルフォネート0.075gを加え、120℃で20分間反応させた。反応終了後、ブタノールを減圧で留去し、析出した未反応の環状カーボネートを濾別し、表記化合物を得た。

#### 【0027】実施例2

ブチルポリ(2, 2-ジメチル-3-ヒドロキシプロピル)カーボネートの合成

ネオペンチルグリコールカーボネート11.7gを、*n*-ブタノール4.44gに溶解し、ビリジニウム-*p*-トルエンスルフォネート0.075gを加え、120℃で4時間反応させた。反応終了後、ブタノールを減圧で留去し、析出した未反応の環状カーボネートを濾別し、表記化合物を得た。

#### 【0028】実施例3

カーボネートジオールの合成

ネオペンチルグリコールカーボネート3.9gを、エチレングリコール6.2gに溶解し、ビリジニウム-*p*-トルエンスルフォネート0.075gを加え、120℃で3時間反応させた。反応終了後、エチレングリコールを減圧で留去し、析出した未反応の環状カーボネートを濾別し、表記化合物を得た。

#### 【0029】実施例4

ポリカーボネートジオールの合成

ネオペンチルグリコールカーボネート15.6gを、エチレングリコール6.2gに溶解し、 $\alpha$ ,  $\alpha$ -ジメチルベンジルビリジニウムヘキサフルオロアンチモネート0.13gを加え、120℃で7時間反応させた。反応終了後、エチレングリコールを減圧で留去し、析出した未反応の環状カーボネートを濾別し、表記化合物を得た。

#### 【0030】実施例5

ヘキシル2, 2-ジメチル-3-ヒドロキシプロピルカーボネートの合成

ネオペンチルグリコールカーボネート3.9gを、*n*-ヘキサノール5.0gに溶解し、*p*-トルエンスルホン酸0.075gを加え、100℃で20分間反応させた。反応終了後、ヘキサノールを減圧で留去し、析出した未反応の環状カーボネートを濾別し、表記化合物を得た。

#### 【0031】実施例6

ネオペンチルグリコールカーボネート7.8gと、プラクセル205(ダイセル化学工業(株)製2官能カプロラクトンオリゴマー、分子量503, 水酸基価530)15.9gと、ビリジニウム-*p*-トルエンスルフォネート0.075gを混合し、120℃で4時間反応させた。反応終了後、反応液をメタノールに投入し、再沈澱して水酸基価141のポリカーボネートポリオールを得た。IR:  $\lambda$  3450  $\text{cm}^{-1}$  (OH), 1720  $\text{cm}^{-1}$  (C=O)

#### 【0032】実施例7

ネオペンチルグリコールカーボネート11.7gと、ブ  
ラクセル305（ダイセル化学工業（株）製3官能カブ  
ロラクトンオリゴマー、分子量550、水酸基価30  
5）16.5gと、ピリジニウム-p-トルエンスルフ  
ォネート0.075gを混合し、120℃で7時間反応

させた。反応終了後、反応液をメタノールに投入し、再  
沈澱して水酸基価179のポリカーボネートポリオール  
を得た。IR： $\lambda$  3450  $\text{cm}^{-1}$  (OH), 1715  $\text{cm}^{-1}$  (C=O)

---

フロントページの続き

(72)発明者 山田 真也  
大阪府寝屋川市池田中町19番17号 日本ベ  
イント株式会社内  
(72)発明者 藤輪 高明  
広島県大竹市玖波4-13-5

(72)発明者 松井 秀樹  
広島県大竹市玖波4-13-5  
(72)発明者 田淵 丈晴  
広島県大竹市玖波4-4-1

BEST AVAILABLE COPY